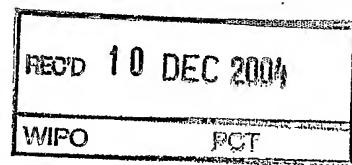


D 804/2176
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 002 109.0

Anmeldetag: 14. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Deutsche Telekom AG, 53113 Bonn/DE

Bezeichnung: Behandlung von Kristallen zur Vermeidung
lichtinduzierter Änderungen des Brechungsindex

IPC: C 30 B, G 02 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

W.R.
Sisch

**PRIORITY
DOCUMENT**

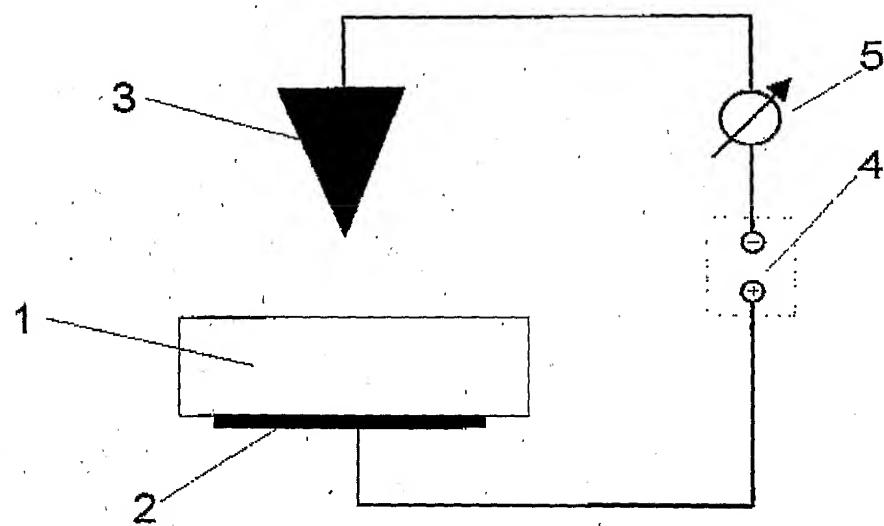
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



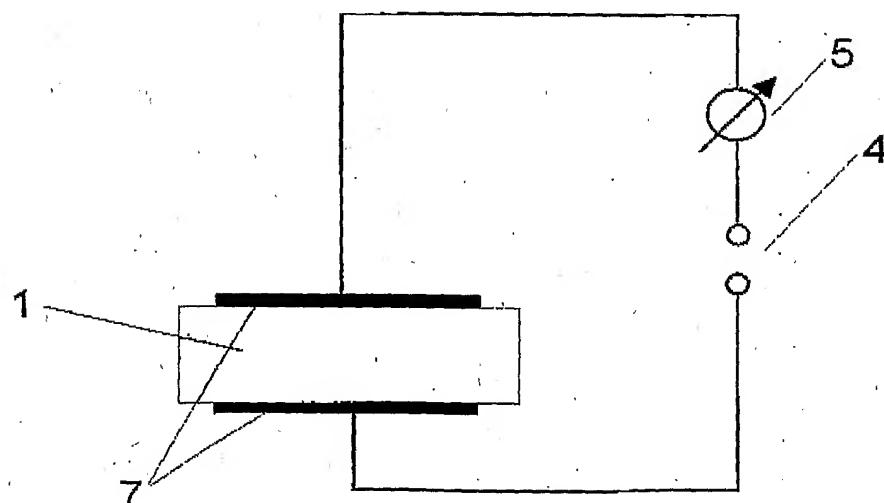
P03152F

Zusammenfassung

Verfahren zur Behandlung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome durch Oxidation in einen niedrigeren Valenzzustand überführt werden und wobei bei der Oxidation frei werdende Elektronen mit Hilfe einer externen Stromquelle aus dem Kristall abgeführt werden.



Figur 1



Figur 2

P03152F

- 1 -

5

5 **Behandlung von Kristallen zur Vermeidung lichtinduzierter Änderungen des
Brechungsindex**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Kristalls mit
10 nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder
eines Lithiumtantalat-Kristalls, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine
spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome
durch Oxidation in einen niedrigeren Valenzzustand überführt werden, so dass sie
15 nachfolgend einen größeren, insbesondere den größtmöglichen, positiv geladenen
Zustand einnehmen.

Bekanntermaßen ändern elektrooptisch Kristalle, wie die genannten LiNbO₃- und
LiTaO₃- Kristalle, bei extem angelegten oder intern aufgebauten elektrischen
Feldern ihren Brechungsindex. Zudem sind diese Kristalle ferroelektrisch; sie
haben also eine Vorzugsachse („Spontanpolarisierung“), deren Richtung geändert
20 werden kann („polen“). Derartige oxidische Kristalle werden für eine Vielzahl von
Anwendungen in der Nachrichtentechnik, zur Lichterzeugung, als Datenspeicher
sowie für die integrierte Optik benötigt. Beispielsweise können in den Kristallen
Bragg-Gitter holographisch gespeichert werden. Diese werden dann als
schmalbandige Wellenlängenfilter oder als Reflektoren für Laser eingesetzt.
25 Außerdem eignet sich so genanntes „periodisch gepoltes“ Material („periodically
poled lithium niobate/tantalate“, PPLN/PPLT), in dem sich die Richtung der
Spontanpolarisierung regelmäßig ändert und es somit zur Ausbildung periodisch
angeordneter ferroelektrischer Domänen kommt, zum Bau von Frequenz-

W

P03152F

- 2 -

- verdopplern für Laserlicht (SHG, „second harmonic generation“) oder von optisch-parametrischen Oszillatoren (OPOs). Weiterhin werden LiNbO₃- und LiTaO₃-Kristalle als Substratmaterial für Wellenleiter eingesetzt. Insbesondere ist es mit diesen Kristallen möglich, integriert-optische Komponenten zusammen mit den oben genannten Anwendungen monolithisch zu realisieren. Der elektrooptische Effekt bietet dabei die Möglichkeit, schnelle Modulatoren herzustellen, indem Felder an die wellenleitende Struktur angelegt werden. Bekanntermaßen dienen Dotierungen dazu, die optischen Eigenschaften der verwendeten Kristalle gezielt zu beeinflussen.
- 10 Für neue, leistungsstarke Lichtquellen ist insbesondere die Frequenzkonversion in periodisch gepoltem Material von großem Interesse. Dabei wird das Licht oftmals im Material fokussiert, um mit hohen Lichtintensitäten die Effizienz der Konversion zu verbessern. Zudem sind hohe Ausgangsleistungen der Lichtquellen, die sich auf der Basis der Frequenzkonversion bauen lassen, wünschenswert. Um jedoch 15 eine zuverlässige Funktion der Bauteile garantieren zu können, müssen diese für den Einsatz bei hohen Lichtintensitäten optimiert sein.
- Dabei ist es von Nachteil, dass hohe Lichtintensitäten den Brechungsindex und damit die optischen Eigenschaften des Kristalls verändern (photorefraktiver Effekt oder „optical damage“). Gerade eine inhomogene Beleuchtung macht im Material 20 Ladungsträger beweglich, die sich durch Drift, durch Diffusion und/oder durch den volumenphotovoltaischen Effekt umverteilen, elektrische Raumladungsfelder im Kristall aufbauen und so den Brechungsindex über den elektrooptischen Effekt verändern. Von zentraler Bedeutung sind dabei Verunreinigungen im Kristall, die für die benötigten Ladungsträger als Spender oder Fänger dienen, wobei diese 25 bekanntermaßen durch Dotierung bereitgestellt werden. Neben der Dotierung mit Kupfer, Chrom oder Mangan ist insbesondere die Dotierung mit Eisen verbreitet, die sich als sehr effizient für den photorefraktiven Effekt herausgestellt hat. Dieser photorefraktive Effekt ist einerseits nützlich, um Volumen-Phasen-Hologramme in den Kristallen aufzuzeichnen. So lassen sich Brechungsindex-Änderungen umso 30 kontrollierter erreichen und damit Hologramme, etwa als Bragg-Gitter, speichern, je effektiver das Material auf Licht reagiert.

P03152F

- 3 -

7

Andererseits führt der optische Schaden zu einer Verschlechterung der optischen Kristalleigenschaften. Dabei geht „optical damage“ nicht mit einer mechanischen Beschädigung einher, sondern bedingt lediglich optische Inhomogenitäten, welche die Lichtausbreitung beeinflussen. So kann in Folge des Schadens das Licht nicht mehr kontrolliert geführt werden. Es wird defokussiert und Verluste, gerade in Wellenleitern, sowie eine Verschlechterung der verwendeten Lichtintensitätsprofile sind die Folge. Die entsprechenden Bauteile werden somit ineffizient.

Abhilfe kann u.a durch eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit geschaffen werden. Damit wird erreicht, dass sich im Kristall keine elektrischen Felder aufbauen können und somit kein photorefraktiver Effekt mehr stattfindet. In diesem Zusammenhang sei auf die DE 10 300 080 A1 verwiesen, auf deren Inhalt hier vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Allerdings verstärkt eine besonders hohe Dotierung der Kristalle von größer als $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, insbesondere mit Eisen oder vergleichbar wirksamen Elementen, die Dunkelleitfähigkeit derart, dass diese wiederum die Raumladungsfelder begrenzt. Gerade die mit viel Eisen dotierten Kristalle weisen dabei eine hohe Absorption für sichtbares Licht auf. Diese führt bei hohen Lichtintensitäten zur Erwärmung und damit zur thermischen Ausdehnung und außerdem zu thermisch bedingten Brechungsindexänderungen, die wiederum das Strahlprofil zerstören. Auch ist der Lichtverlust durch Absorption für die Anwendungen störend.

Dabei kommt das Eisen in mindestens den zwei Ladungszuständen 2+ und 3+ vor. Während Eisen 3+ als Elektronenfänger keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich verursacht, führt Eisen 2+ als Elektronenspender zu einer breiten Absorptionsbande für grünes bis blaues Licht. Um den Valenzzustand der eingebauten Dotierungszentren zu verändern, ist es bekannt, die oxidischen Kristalle einer thermischen Behandlung bei Temperaturen um die 1000 °C („Tempern“) zu unterziehen. So führt beispielsweise das Temperiern in Sauerstoff-Atmosphäre zu einer Oxidation der Kristalle, bei der das Eisen vom Valenzzustand 2+ in den Zustand 3+ umgeladen wird. Allerdings kann dieser Vorgang nicht in beliebig großem Maße ablaufen, so dass bei der bekannten Behandlungsmethode immer ein Teil des Eisens im Zustand 2+ verbleibt. Das führt jedoch, vor allem bei

P03152F

- 4 -

8

besondere hoch dotierten Kristallen, zu einer nicht unerheblichen Restabsorption. So lässt sich die Absorption mit konventionellen Methoden nicht unter einen Absorptionskoeffizienten von 2 mm^{-1} verringern.

Für andere oxidische Materialien, wie Kaliumniobat, ist es bekannt, dass eine 5 thermische Behandlung in einem elektrischen Feld statt zu einer Oxidation zu einer Reduktion führt. Die Umladung der eingebauten Zentren resultiert somit in einem negativen Valenzzustand.

A
Aufgabe der Erfindung ist es nunmehr, ein Verfahren zu schaffen, das sich mit 10 einfachen Mitteln kostengünstig umsetzen lässt und mit dem die Kristalle nahezu vollständig oxidiert werden und sich die Restabsorption in den hier zur Debatte stehenden Kristallen, insbesondere in Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat, auf ein 15 Minimum reduzieren lässt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den 20 Unteransprüchen genannt.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt der Erfindung ist es, durch „unterstützte“ Oxidation 25 ein starkes Absenken des Fermi-Niveaus in den Kristallen zu ermöglichen. Die Erfindung liegt letztendlich in der Temperung der hoch dotierten Kristalle, die in Verbindung mit einem elektrischen Feld durchgeführt wird. So wird während des Temperns zusätzlich eine hohe Spannung von bis zu 1200 V an den Kristall angelegt, die Ströme von mitunter mehr als 10 mA erzeugt. Mit diesen Strömen werden die bei der Oxidation frei werdenden Elektronen aktiv aus dem Kristall abgeführt. Diese unterstützte Oxidation minimiert damit die Restabsorption und reichert Valenzzustände mit geringer, vorteilhafterweise keiner, Absorption im sichtbaren Spektralbereich an. Der besondere Vorteil der Erfindung liegt somit darin, dass die Absorption bei gleichzeitig hoher Dunkelleitfähigkeit unterdrückt wird. Die Vorteile der Erfindung treten vor allem bei Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen in Erscheinung.

P03152F

- 5 -

Bei entsprechender Wahl der Parameter können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren z.B. Fe²⁺-Konzentrationen von kleiner als $1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ erreicht werden.

Zwar ist es, wie dargelegt, bekannt, dass thermische Behandlung in Sauerstoff-Atmosphäre bei Normaldruck zu einer Oxidation führt. Jedoch lässt sich damit die

5 Konzentration an Fe²⁺, insbesondere bei hoher Eisen-Gesamtdotierung, nicht unter Werte um $4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ herabsetzen.

Wie schon erwähnt ist es bekannt, an Kaliumniobat-Kristallen eine thermische

Behandlungen unter gleichzeitig angelegter elektrischer Spannung durchzuführen.

Allerdings führte eine solche Behandlung in allen bislang bekannten Fällen zu

10 einer Reduktion, bei der die vorhandenen Ladungsträgerspender und -fänger verstärkt mit Elektronen besetzt werden und das Fermi-Niveau angehoben wird. Dieser als „Elektroreduktion“ bekannte Effekt geht damit in die falsche Richtung.

Auch wenn es denkbar ist, die bei der Oxidation frei werdenden Elektronen mit anderen Mitteln aus dem Kristall abzuführen, so ist es doch besonders einfach

15 praktikabel und damit vorteilhaft, sich der schon beschriebenen Methode zu bedienen, die Oxidation durch die Beaufschlagung des Kristalls mit thermischer Energie und mit einem elektrischen Feld zu unterstützen.

Zudem lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft in Verbindung mit dem in der DE 10 300 080 A1 beschriebenen Verfahren einsetzen.

20 Danach werden die Fremdatome zunächst durch Dotierung gezielt in den Kristall eingebracht, bevor das Verfahren der unterstützten Oxidation durchgeführt wird. Die Fremdatome sind somit Dotierungselemente. Dabei ist weiterhin von Vorteil, wenn die Dotierungselemente durch die erfindungsgemäße unterstützte Oxidation nicht in irgend einen, sondern in den möglichst niedrigen Valenzzustand überführt werden, der mit den eingesetzten Mitteln zu erreichen ist. Auch wenn das nur in 25 wenigen Fällen gelingt, so ist es wichtig, dass der erreichte Oxidationszustand keine Absorption aufweist.

Wie auch in der DE 10 300 080 A1 beschrieben, ist es vorteilhaft, wenn die zur Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit eingesetzten Dotierungselemente extrinsische

P03152F

- 6 -

Ionen, insbesondere Eisen-Ionen in einer Konzentration von mehr als $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, sind.

Um das Verfahren möglichst effektiv und einfach durchführen zu können, ist es vorteilhaft, wenn der Kristall zwischen zwei Elektroden, insbesondere zwischen

- 5 zwei Metallelektroden, angeordnet wird, die mit einer Spannungsquelle verbunden werden. Dabei kann eine der Elektroden als Koronaelektrode ausgebildet sein, die mit dem Kristall nicht in Berührung steht, wobei insbesondere die Koronaelektrode mit dem negativen Pol der Spannungsquelle verbunden wird. So können berührungslos besonders hohe Felder innerhalb des Kristalls erzeugt werden. In
- 10 einer anderen einfach zu realisierenden Form kann der Kristall einfach zwischen zwei Elektroden eingeklemmt werden.

Um ein möglichst vollständiges „Auswaschen“ der freien Elektronen zu gewährleisten, sollte zwischen den Elektroden eine ausreichende Spannung angelegt werden. Diese liegt im Falle kontaktierender Elektroden im Bereich

- 15 einiger Volt, insbesondere bei etwa 10 V, wobei Koronaelektroden mit Spannungen von mehreren 100 V, insbesondere zwischen 800 V und 1200 V, insbesondere etwa 1000 V, betrieben werden. Die Wahl der Spannung ist insbesondere so zu treffen, dass die Beaufschlagung mit dem Elektrischen Feld innerhalb des Kristalls zu Strömen zwischen 0,01 mA und 15 mA, insbesondere
- 20 etwa 10 mA, führt. Dabei ist es weiterhin vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beaufschlagung mit thermischer Energie innerhalb des Kristalls zu Temperaturen zwischen 300°C und 1200°C, insbesondere zwischen 800°C und 900°C, führt. Zudem ist die Zeit der Behandlung so zu wählen, dass der gewünschte Effekt erzielt wird.

- 25 Die erfindungsgemäße Methode ermöglicht es, dass in den Kristallen enthaltene Eisen weitgehend komplett in den Ladungszustand 3+ umzuladen. Wie dargelegt, verursacht dieser Valenzzustand keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Damit kann die Absorption bei gleichzeitig hoher Dunkelleitfähigkeit effektiv unterdrückt werden. Die erreichte Restabsorption liegt bei der beschriebenen
- 30 Wahl der Parameter unterhalb von $0,4 \text{ mm}^{-1}$. Dabei ist es ein Vorteil der Erfindung,

P03152F

- 7 -

A

dass die niedrige optische Absorption thermische Effekte minimiert sowie Verluste begrenzt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 4 erläutert. Die Figuren zeigen:

B

- 5 **Figur 1** eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum thermischen und elektrischen Oxidieren eines Kristalls mittels Koronaelektrode,
- 10 **Figur 2** eine schematische Darstellung der Vorrichtung zum thermischen und elektrischen Oxidieren eines Kristalls mittels metallischer, auf der Kristalloberfläche sitzender Elektroden,
- 15 **Figur 3** ein Absorptionsspektrum eines weitgehend oxidierten, hoch eisendotierten Kristalls und
- 20 **Figur 4:** ein Absorptionsspektrum eines mit herkömmlichen Methoden oxidierten, hoch eisendotierten Kristalls.

Im Rahmen der Erfindung wurde insbesondere die Eignung von LiNbO₃-Kristallen bei Beleuchtung mit fokussiertem Dauerstrich-Laserlicht untersucht. Dabei wurden mit verhältnismäßig viel Eisen (1 gew.% Fe₂O₃ in der Schmelze) dotierte Kristalle systematisch optimiert. Zum Einsatz kam die erfindungsgemäße Methode der thermischen Behandlung bei Temperaturen zwischen 300 °C und 1200 °C, denen die Kristalle unterzogen wurden.

- 25 Erfindungsgemäß wird eine thermische Behandlung mit gleichzeitig angelegter Spannung in mit Eisen dotierten LiNbO₃- oder LiTaO₃-Kristallen für eine nahezu vollständige Oxidation genutzt. Dabei wird eine Spannung an den zu behandelnden Kristall 1 angelegt. Das Anlegen der Spannung kann dabei entsprechend Figur 1 entweder durch eine einzelne Elektrode 2, die auf dem Kristall 1 aufgebracht ist, sowie eine weitere Koronaelektrode 3, die nicht mit dem Kristall 1 in Berührung steht, bewerkstelligt werden. In diesem Fall wird eine Spannung von etwa 1000 V angelegt. In dem Beispiel nach Figur 2 werden Elektroden 7, beispielsweise aus Metall, unmittelbar auf den Kristall 1 aufgebracht. In diesem Beispiel ist eine Spannung von etwa 10 V ausreichend.

P03152F

- 8 -

12

Die Spannung wird durch eine Spannungsversorgung 4 zur Verfügung gestellt, die schalt- oder regelbar ist. Ein Strommessgerät 5 ermöglicht die Überwachung der auftretenden Ströme. Der Kristall 1 wird dann bei anliegender Spannung auf Temperaturen zwischen 300 und 1250 °C erwärmt und für einige Stunden, hier 5 900 Minuten, auf dieser Temperatur gehalten. Diese Behandlung führt zu einer starken Oxidation des Kristalls.

Ein Beispiel für eine entsprechende Behandlung zeigt Figur 3. In dem Diagramm aufgetragen ist der Absorptionskoeffizient über der Wellenlänge. Die Absorption liegt im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 1100 nm unter $0,2 \text{ mm}^{-1}$. Eine 10 Ausnahme stellt die Absorptionsbande bei 482 nm dar, die von einem verbotenen Kristallfeldübergang herrührt. Diese ist jedoch wesentlich schmalbandiger als die üblicherweise durch das Fe^{2+} verursachte Absorptionsschulter, wie aus der Figur 4 deutlich hervorgeht. In Figur 4 ist das Absorptionsspektrum eines vergleichbaren 15 Kristalls mit identischer Dotierungsmenge gezeigt, welcher einer herkömmlichen Oxidationsbehandlung unterzogen wurde. Zwischen der Bande bei 482 nm und der Fundamentalabsorption, im Wellenlängenbereich von 440 nm bis 470 nm, liegen die Werte für die Absorption unterhalb von 4 mm^{-1} .

Mit der erfindungsgemäßen Methode werden im Vergleich zu der herkömmlichen 20 Behandlung Absorptionswerte erreicht, die um mindestens eine Größenordnung unter den bisher bereitzustellenden Werten liegen. Daraus ergibt sich eine deutlich reduzierte optische Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei gleichzeitig sehr hoher Dunkelleitfähigkeit.

P03152F

- 1 -

Ansprüche

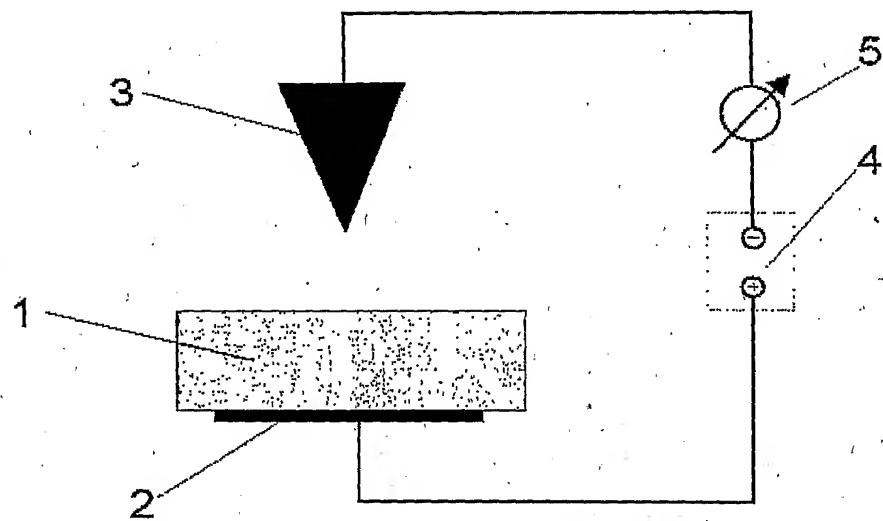
1. Verfahren zur Behandlung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome durch Oxidation in einen niedrigeren Valenzzustand überführt werden,
dadurch gekennzeichnet, dass bei der Oxidation frei werdende Elektronen mit Hilfe einer externen Stromquelle aus dem Kristall abgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation unterstützt wird durch die Beaufschlagung des Kristalls mit thermischer Energie und mit einem elektrischen Feld.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die Fremdatome Dotierungselemente sind, die dem Kristall vor der unterstützten Oxidation durch Dotierung zugeführt worden sind.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierungselemente durch die unterstützte Oxidation in den niedrigstmöglichen Valenzzustand überführt werden.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierungselemente extrinsische Ionen, insbesondere Eisen, Kupfer und/oder Mangan -Ionen einer Konzentration von mehr als $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ sind, welche die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls erhöhen.

P03152F

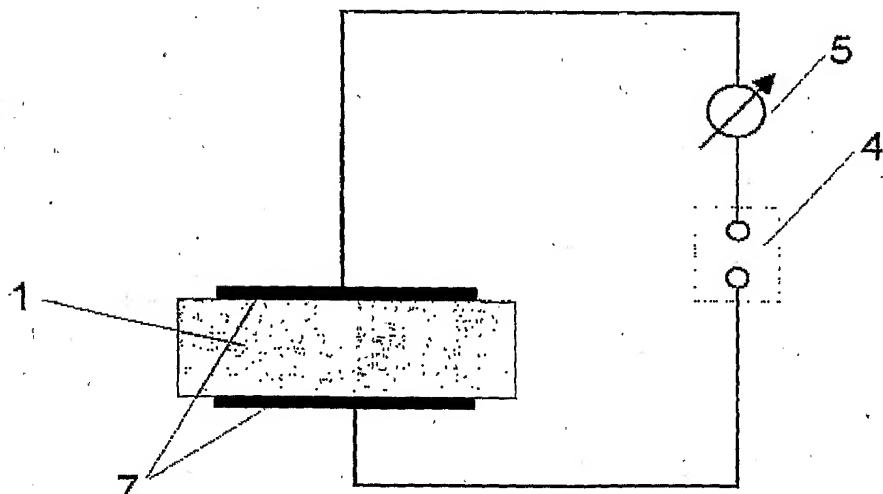
- 2 -

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Kristall zwischen zwei Elektroden, insbesondere zwei Metallelektroden, angeordnet wird, die mit einer Spannungsquelle verbunden werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden eine Koronaelektrode ist, die nicht mit dem Kristall in Berührung steht, wobei insbesondere die Koronaelektrode mit dem negativen Pol der Spannungsquelle verbunden wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7,
dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Elektroden eine Spannung zwischen 1 V und 1200 V angelegt wird, wobei im Fall einer Koronaelektrode insbesondere etwa 1000 V und im Fall zweier kontaktierender Elektroden insbesondere etwa 10 V angelegt werden.
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass durch die Beaufschlagung mit dem Elektrischen Feld im Kristall Ströme zwischen 0,01 mA und 15 mA, insbesondere zwischen 1 mA und etwa 10 mA, erzeugt werden.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Beaufschlagung mit thermischer Energie zu Temperaturen zwischen 300°C und 1200°C, insbesondere zwischen 800°C und 900°C, führt.
11. Optisches insbesondere nichtlinear optisches Bauteil aufweisend einen Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome durch die unterstützte Oxidation nach einem der vorherigen Ansprüche in einen niedrigeren Valenzzustand überführt sind,
dadurch gekennzeichnet, dass der Kristall eine die Restabsorption von weniger als $0,4 \text{ mm}^{-1}$ aufweist.

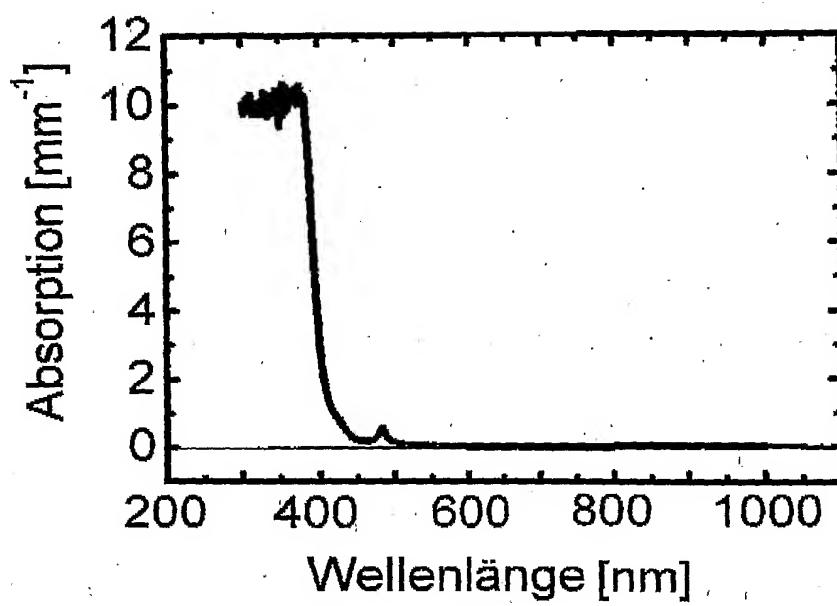
15



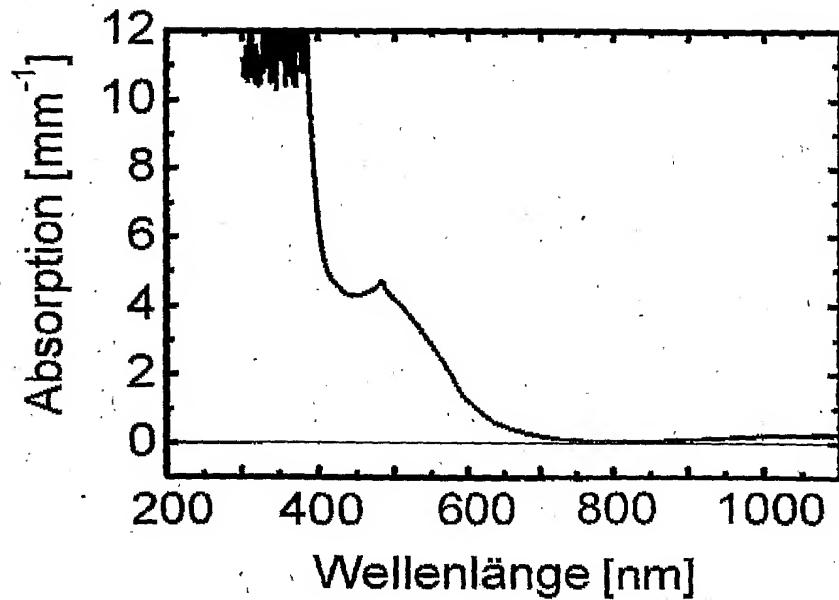
Figur 1.



Figur 2



Figur 3



Figur 4

